

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—31802

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 47/00  
21/00

識別記号

庁内整理番号  
6613—4 J  
6613—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 補強ゴム組成物の製造方法

① 特 願 昭53—102746

② 出 願 昭53(1978)8月25日

⑦ 発 明 者 佐々木一郎

市原市五井南海岸8番の1字部  
興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 中島紘平

市原市五井南海岸8番の1字部  
興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 石川英雄

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 林順之助

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 浅野之彦

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

⑦ 発 明 者 稲石種利

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

① 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

補強ゴム組成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

有機溶媒中1,2-重合触媒の存在下に1,3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる高融点シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液とゴム溶液とを攪拌混合した後、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとゴムとの固形混合物を分離取得することを特徴とする補強ゴム組成物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は高融点シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとゴムとからなる補強ゴム組成物の製造方法に関するものである。

従来ゴムの補強方法としては、ゴムにカーボンブラックを配合する方法や、ゴムに熱硬化性樹脂を配合する方法が公知である。第1の方法は、ゴムの補強効果が小さく、ゴムにカーボンブラックを多量配合して補強効果を高めようとすると、ゴ

ム配合物を加硫して得られる加硫物が脆くなるといふ欠点を有している。第2の方法は、加硫物の弾性率を高める効果が小さく、補強効果は小さいといふ欠点を有している。

また、この出願人は、既に補強効果の大きい新規なポリブタジエンの製造方法について特許出願している(特願昭45-117529号; 特公昭49-17666号)が、この方法は、補強されるゴムがシス-1,4-ポリブタジエンに限られる。

この発明者らは、従来公知のゴムの補強方法の有する欠点を改良すべく研究を行なった結果この発明を完成した。

この発明は、有機溶媒中1,2-重合触媒の存在下に1,3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる高融点シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液とゴム溶液とを攪拌混合した後、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとゴムとの固形混合物を分離取得することからなる補強ゴム組成物の製造方法に関するものである。

この発明の方法において使用される高融点シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液は、有機溶媒中公知の1,2-重合触媒、例えば特公昭47-19892号、特公昭47-19893号、特開昭50-59480号、特開昭50-121379号、特開昭50-121380号、特開昭51-30890号、特開昭52-145490号、特開昭52-148584号、特開昭52-151382号、特開昭52-152486号の各公報および米国特許第4051308号の特許明細書に記載の触媒の存在下に1,3-ブタジエンを重合した後、触媒を失活させて得られる。

この発明の方法において、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液を使用することが重要である。

これに対して、重合液から一旦分離、乾燥した粉末状のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを有機溶媒中に分散させた状態の分散液を使用しても、補強効果の大きいゴム組成物を得ること

挙げることができる。

触媒を失活させる方法としては、1,3-ブタジエンを重合して得られる重合生成混合液に、塩化水素ガスを吹込む方法や、塩酸または硫酸を加えて攪拌混合する方法などを挙げることができる。

塩化水素の量は、使用した触媒成分の有機アルミニウム化合物と有機コバルト化合物の合計量1ミリモル当り1.1~7.0ミリモルが好ましい。

前記スラリー状重合液中のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの濃度は、1~15重量％、特に4~10重量％が好ましい。

この発明の方法において使用されるゴム溶液としては、シス-1,4-ポリブタジエン、シス-1,4-ポリイソブレン、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン3成分共重合ゴム、アグリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、イソプレン-イソブレン共重合ゴムなどの合成ゴムや天然ゴムの1種または2種以上を有機溶媒に溶解させたものを挙げることができる。

とはできない。

前記のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンは、融点が180℃以上、特に180~215℃の高融点のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンであり、好ましくは還元比粘度（濃度0.2g/100ccのテトラリン溶液135℃）が0.5~4、特に好ましくは0.8~3.0のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンである。

シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとして融点が上記下限より低いシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを使用すると、このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを使用して得られるゴム組成物の補強効果が小さいので好ましくない。

前記の有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロルベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素、塩化メチレンのようなハロゲン化脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素を

前記ゴムとして油展ゴムを使用することもできる。油展ゴム用の油としては、沸点が前記の有機溶媒の沸点以上のものを使用する必要がある。

ゴム溶液をつくるための有機溶媒としては、前記の重合用有機溶媒を使用することができる。

ゴム溶液中のゴムの濃度は、1~20重量％、特に5~15重量％が好ましい。

前記のスラリー状重合液とゴム溶液とを、好ましくはシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとゴムとの割合（シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン：ゴム）が重量比で5：97~40：60、特に好ましくは5：95~20：80となる割合で、好ましくは10~70℃で、それ自体公知の方法で攪拌混合した後、公知の分離方法により、例えば、混合液をステーミングして未反応の1,3-ブタジエンおよび有機溶媒を蒸発除去する方法や、混合液をメタノールなどのゴムの難溶性有機溶媒中に投入して固形物を析出分離する方法により、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンとゴムとの固形混合物である補強

ゴム組成物を得ることができる。

この発明の方法により得られるゴム組成物は、従来、天然ゴムや合成ゴムに用いられている公知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強材、充填材、老化防止剤、顔料、プロセスオイル等を配合し、それ自体公知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができる。また、油展用の油と混練して、油展ゴム製品も製造できる。

この発明の方法によって得られたゴム組成物から得られるゴムは、特に引裂強度および屈曲亀裂特性が大きいので、チッピングの起り難いタイヤ製品にすることができる。また、前記ゴムは弾性率が大きいのでタイヤのビートフィラーゴムに適している。

またこの発明の方法によって得られたゴム組成物を天然ゴムや合成ゴムとブレンドして使用することもできる。

次に実施例、参考例および比較例を示す。実施例、参考例および比較例において、シンジオタク

チック-1,2-ポリブタジエンの融点は、自記差動熱量計(DSC)による吸熱曲線のピーク温度によって決定した。

ゴム組成物の加硫物の物性はJIS K-6301に従って測定した。ただし、引裂強度は、前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。また屈曲亀裂特性は、亀裂長さが2mmから15mmに達するに要する屈曲回数で示した。

#### 実施例 1

窒素ガス置換した内容積2Lのガラス製セパラブルフラスコに、脱水クロルベンゼン790mlに、1,3-ブタジエン130gを溶解した溶液を加え、さらにコバルトアセチルアセトナート0.1gおよびトリエチルアルミニウム0.05gを加え、ついで二硫化炭素0.075gを加えた後、攪拌下に32℃で30分間1,3-ブタジエンを重合した。得られた重合生成混合液に塩化水素ガス0.1gを吹込み触媒を失活させた。得られたスラリー状重合液中に存在するシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンは60gであり、このシンジオタク

チック-1,2-ポリブタジエンの、融点は198℃であり、還元比粘度( $\eta_{sp}/C$ )は1.2であった。このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液の一部(シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン22g含有)を、ムーニー粘度30ML<sub>1+4</sub>のシス-1,4-ポリブタジエン178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液に加えて、25℃で30分間攪拌混合した後、ステミングにより未反応の1,3-ブタジエンとベンゼンおよびクロルベンゼンを蒸発除去して、固形の混合物を得た。この固形混合物を30℃で減圧乾燥して、ゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用し、下記の配合に従ってロール配合した配合物を150℃で40分間加硫した。

#### 配合

ゴム組成物	100部
オイル〔エッソB <sub>1</sub> (ナフテン系プロセスオイル)〕	10部
酸化亜鉛	5部
ステアリン酸	2部

老化防止剤〔フェニル-β-ナフチルアミン〕 1部  
HAF級カーボン 50部  
加硫促進剤QZ〔シクロヘキシル-ベンゾチアジルスルフェンアミド〕 1部  
硫黄 1.5部  
得られたゴム組成物の加硫物の物性を第1表に示す。

#### 参考例 1

実施例1の配合においてゴム組成物のかわりに実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエンを使用したほかは、実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第1表に示す。

#### 比較例 1

実施例1に記載されている1,3-ブタジエンの重合条件と同じ条件で1,3-ブタジエンの重合を行なった。得られた重合生成混合液を、2,6-ジ第3ブチル-4-メチルフェノールを含む2Lのメタノールに加えて、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを析出沈殿させた。このシンジオ

タクチック-1,2-ポリブタジエンをメタノールで洗浄し、次に30℃で減圧乾燥して粉末状のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン60gを得た。このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの、融点は198℃であり、還元比粘度は1.2であった。このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン5gと実施例1で使用したムーニー粘度30ML<sub>1+4</sub>のシス-1,4-ポリブタジエン40gとを、ブラベンダーを用いて180℃で5分間ドライブレンドして得たゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第2表に示す。

#### 比較例2

比較例1に記載されている条件と同じ条件で製造した粉末状のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン22gをベンゼン300ml中に分散した分散液を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液に加えて、25℃で

ン22g含有)を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液に加え、実施例1と同様にしてゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第1表に示す。

#### 比較例3

実施例1において、脱水ベンゼンを690ml、1,3-ブタジエンを190g、コバルトオクトエートを0.104g、トリエチルアルミニウムを0.171g、二硫化炭素を0.0076g使用し、50℃で120分間攪拌混合した他は実施例1と同様にしてスラリー状重合液を製造した。スラリー状重合液中のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンは25gであり、このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの、融点は170℃であり、還元比粘度は0.28であった。このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液の一部(シンジオタクチック-1,2-

60分間攪拌混合した後、スチーミングによりベンゼンを蒸発除去して、固形混合物を得た。この固形混合物を30℃で減圧乾燥して、ゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第2表に示す。

#### 実施例2

実施例1において、脱水ベンゼンを840ml、1,3-ブタジエンを95g、コバルトオクトエートを0.138g、トリエチルアルミニウムを0.912g、二硫化炭素を1.52g使用し、40℃で120分間攪拌混合した他は実施例1と同様にしてスラリー状重合液を製造した。スラリー状重合液中のシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンは37.1gであり、このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの、融点は208℃であり、還元比粘度は1.8であった。このシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンのスラリー状重合液の一部(シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエ

ポリブタジエン22g含有)を、実施例1で使用したのと同じ種類のシス-1,4-ポリブタジエン178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液に加え、実施例1と同様にしてゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第2表に示す。

#### 実施例3

実施例1において、ゴム溶液としてシス-1,4-ポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(日本合成ゴム製、商品名SBR1500)178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液を使用した他は実施例1と同様に実施してゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第1表に示す。

#### 実施例4

実施例1において、ゴム溶液としてシス-1,4-

ーポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、ムーニー粘度63 ML<sub>1+4</sub> のシスー1,4ーポリイソプレン178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液を使用した他は実施例1と同様に実施してゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第1表に示す。

#### 実施例5

実施例1において、ゴム溶液としてシスー1,4ーポリブタジエンのベンゼン溶液に代えて、ムーニー粘度50 ML<sub>1+4</sub> の素練り天然ゴム178gをベンゼン2000mlに溶解させた溶液を使用した他は実施例1と同様に実施してゴム組成物200gを得た。

得られたゴム組成物を使用したほかは実施例1の配合にしたがって配合したものを、150℃で40分間加硫した加硫物の物性を第1表に示す。

第 1 表

例	補強ゴム組成物				加硫物の物性					
	シンジオクタダクテール 1,2-ポリブタジエン		ゴ ム		硬 さ (He)	100% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	引裂強度 (Kg/cm)	屈曲亀裂 特 性
	融 点 ℃	量 g	種 類	量 g						
参考例 1	—	—	シスー1,4- ポリブタジエン	200	60	20	179	520	50	2000
実施例 1	198	22	—	178	72	51	182	400	60	150000
2	208	—	—	—	72	50	192	420	61	130000
3	198	—	スチレン- ブタジエン共 重合ゴム	—	73	51	220	480	66	—
4	—	—	シスー1,4- ポリイソ プレ	—	70	43	231	500	85	—
5	—	—	天然ゴム	—	71	48	264	520	97	—

第 2 表

比較例	補強ゴム組成物				加硫物の物性					
	シンジオクタダクテール 1,2-ポリブタジエン		ゴ ム		硬 さ (He)	100% モジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	引裂強度 (Kg/cm)	屈曲亀裂 特 性
	融 点 ℃	量 g	種 類	量 g						
1	198	22	シスー1,4- ポリブタジエン	178	67	31	145	320	51	11,000
2	198	—	—	—	68	35	106	270	47	3,000
3	170	—	—	—	67	31	165	450	52	9,000